

⑫公開特許公報 (A)

昭54—145335

⑤Int. Cl.² 識別記号 ⑤日本分類 庁内整理番号 ④公開 昭和54年(1979)11月13日
 C 23 C 9/00 // 1 0 1 12 A 34 6737—4K
 C 23 C 3/02 1 0 2 12 A 35 7011—4K 発明の数 1
 C 25 C 3/12 12 A 211 7511—4K 審査請求 有
 12 A 231.4

(全 6 頁)

⑭金属成形品の表面改質法

⑫発明者 佐藤孝行

大阪市住吉区粉浜東之町1丁目
40

⑯特 願 昭53—53007

⑯出 願 昭53(1978)5月2日

⑯出 願 人 株式会社神戸製鋼所

⑯発明者 副島利行

神戸市葺合区脇浜町1丁目3番
18号

同 小南孝教

同 株式会社サトーセン

加古川市神野町石守467の1

大阪市西成区津守3丁目7番27
号同 大西俊寿
加古川市神野町神野中尾山1812
の16

⑯代理人 弁理士 植木久一

明 細 書

1. 発明の名称

金属成形品の表面改質法

2. 特許請求の範囲

(1) 鉄鋼又は非鉄金属からなる各種金属成形品の表面に少なくとも① N1 及び／若しくは C₀と② P 及び／若しくは B とを含む合金層を被覆形成し、次いで該合金層に高周波誘導加熱処理を施すことを特徴とする金属成形品の表面改質方法。

(2) 特許請求の範囲第1項において、合金層の成分組成を、N1 及び／若しくは C₀が80～96重量%、P 及び／若しくは B が1～20重量%となるように調整して改質する方法。

(3) 特許請求の範囲第1又は2項において、合金層を湿式メッキ法で形成して改質する方法。

(4) 特許請求の範囲第1, 2又は3項において、メッキ層の厚さを5～5000μとして改質する方法。

(5) 特許請求の範囲第4項において、メッキ層の厚さを80～1000μとして改質する方法。

(6) 特許請求の範囲第1～4又は5項において、熱処理温度を400～600℃として改質する方法。

(7) 特許請求の範囲第1～5又は6項において、合金層と共に、該合金層と基体金属の界面近傍をも高周波誘導加熱して改質する方法。

(8) 特許請求の範囲第1～6又は7項において、熱処理深さを高周波発振器の周波数によつてコントロールする方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は金属成形品の表面改質法に関し、詳細には、鉄鋼或は非鉄金属からなる歯車、カム、ロール、金型等の機械装置、部品、工具等の各種成形品表面の硬度、耐食性等を、基体金属の物性を損なうことなく大幅に向上し得るよう工夫された表面改質法に関するものである。

各種金属表面の改質法としてはメッキ法、焼入れ法、浸炭法、窒化法、イオン注入法等の拡散処理法、陽極酸化法、化成処理法等多くの方法が実用化されており、これらには以下に示す如き利害

得失がある。

①メッキ法の中でも代表的なものに Crメッキがあり、この方法は基体金属材料の物性を低下させることなくその表面を高強度、高耐食性に改質できる。しかしメッキ皮膜は比較的簡単に剥離する傾向があり耐久性が乏しい。

②焼入れ法の中では、基体金属内部の物性を損なわない高周波誘導加熱法が代表例として挙げられるが、この方法は基体金属自体の表皮を焼入硬化させるものであるから十分な硬度は得難く、また鉄鋼焼入等の場合は表面にスケールが発生し、耐食性も改善されない。

③浸炭法、窒化法、イオン注入法等の拡散処理法では高硬度が得られ易く、高い耐食性を得ることも可能であるが、基体金属全体を極めて高温に保持しなければならないから、内部組織が変質したり内部歪を起す傾向がある。

④陽極酸化法や化成処理法では、適用可能な基体金属の材質が限定されるほか、他の方法に比べて表面改質効果が不十分である。

上述の如く従来の表面改質法は、基体金属材料の物性を劣化させることなく表面を高強度、高耐食性に改質しようとする立場からすれば、不完全なものであつた。

しかし優れた表面改質法の必要性は極めて大きく、たとえばもろさをきらい歯車、ローラ、各種シャフト等高品質の機械部品では、靱性の高い金属材料を基体とし、この基体金属の特性を損なうことなく表面に高硬度、高耐食性を付与できれば、その寿命及び性能は飛躍的に向上すると考えられる。

本発明者等は前述の如き事情に潜目し、基体金属の物性を損なうことなくその表面を高硬度、高耐食性に改質し得るような方法の開発を規して鋭意研究を重ねてきた。その結果、ある種の合金を基体金属表面にメッキした後、該メッキ層を高周波誘導加熱法によつて熱処理する方法を採用すれば、上記目的がみごとに達成できることを知り、茲に本発明を完成するに至つた。

即ち本発明に係る表面改質法の構成とは、鉄鋼

又は非鉄金属からなる各種金属成形品の表面に、少なくとも① N1 及び／若しくは Co と② P 及び／若しくは B とを含む合金層を被覆形成し、次いで該合金層を高周波誘導加熱するところに要旨が存在する。

以下本発明の構成及び作用効果を詳細に説明するが、下記は特許請求の範囲に記載した実施態様と同様本発明を限定する性質のものではなく、前・後記の趣旨に倣して適宜に変更して実施することも勿論可能である。

N1 及び Co は各種金属のメッキ材料としてよく知られており、ある程度の表面硬度及び耐食性を発揮するが、前述の如くその表面改質効果は尚不十分である。また N1 や Co に対して適量の P や B を含有せしめた合金メッキ層も、その性能において N1 や Co のメッキ層と殆んど変わらない。

ところが前記メッキ層を熱処理すると、表面硬度及び耐食性が飛躍的に向上することが確認された。この場合加熱法として高周波誘導加熱法を採用すれば、合金メッキ層のみを集中的に熱処理す

ることができ、基体金属に殆んど熱影響を与えることがなく、合金メッキ層のみを熱改質できることが併せて確認された。

即ち第 1, 2 表は、鋼板に対して、① N1 及び／若しくは Co と② P 及び／若しくは B とからなる各種成分組成の合金メッキ層を施し、該メッキ層を高周波誘導加熱法によつて集中的に熱処理したときの表面硬度（第 1 表）及び耐食性（第 2 表）を測定した結果であり、本発明方法の卓越した効果が明確に表われている。

（以下余白）

第 1 表

| メッキ成分 | 成分(重量%) | | | | 熱処理後の表面硬度(マイクロビッカース:mHV, 200g荷重) | | | | |
|-----------|---------|----|----|----|----------------------------------|------|------|------|------|
| | Ni | Co | P | B | 熱処理なし | 300℃ | 400℃ | 500℃ | 600℃ |
| Ni-P | 98 | - | 7 | - | 620 | 620 | 940 | 1100 | 1050 |
| | 86 | - | 14 | - | 670 | 670 | 990 | 1200 | 1180 |
| Ni-P-B | 94 | - | 5 | 1 | 580 | 580 | 910 | 1150 | 1120 |
| | 85 | - | 12 | 3 | 650 | 650 | 960 | 1150 | 1140 |
| Ni-Co-P | 72 | 20 | 8 | - | 640 | 640 | 970 | 1200 | 1160 |
| | 86 | 60 | 4 | - | 600 | 600 | 920 | 1090 | 1080 |
| Co-P | - | 91 | 9 | - | 620 | 620 | 950 | 1190 | 1110 |
| | - | 82 | 18 | - | 640 | 640 | 970 | 1210 | 1170 |
| Co-B | - | 90 | - | 10 | 630 | 630 | 960 | 1210 | 1140 |
| | - | 85 | - | 15 | 660 | 660 | 980 | 1220 | 1140 |
| Ni-Co-P-B | 44 | 45 | 4 | 7 | 630 | 630 | 960 | 1200 | 1160 |
| | 68 | 20 | 2 | 10 | 640 | 640 | 960 | 1210 | 1150 |

第 2 表

| 腐食環境 (24hrs浸漬) | Ni-P | | Ni-Co-P | | Ni-B | | Ni-Co-P-B | |
|-------------------|------|------|---------|------|------|------|-----------|------|
| | 未熱処理 | 熱処理後 | 未熱処理 | 熱処理後 | 未熱処理 | 熱処理後 | 未熱処理 | 熱処理後 |
| 5%塩酸 | B | A | A | A | A | A | A | A |
| 20%塩酸 | C | A | B | A | A | A | A | A |
| 5%硫酸 | B | A | B | A | A | A | A | A |
| 20%硫酸 | C | A | C | A | B | A | B | A |
| 5%硝酸 | C | A | C | A | C | B | C | A |
| 20%硝酸 | D | B | D | B | D | B | D | B |
| 5%クエン酸 | A | A | A | A | A | A | A | A |
| 20%クエン酸 | B | A | B | B | B | A | B | A |
| 5%リン酸 | A | A | A | A | A | A | A | A |
| 20%リン酸 | A | A | A | A | B | A | A | A |
| 75%リン酸 | B | A | B | A | C | B | B | A |

但し A:良く耐える
 B:耐える
 C:侵される
 D:激しく侵される

本発明が適用される金属材としては、炭素鋼、ステンレス鋼、特殊鋼等のあらゆる鉄鋼材料、及びアルミニウム合金、亜鉛合金、銅及びその合金、その他の非鉄金属並びに各種合金が挙げられるが、特に鉄鋼材料に対して卓越した効果を示し且つその用途も広い。また成形品としては、機械部品の中でも特に優れた性能が要求される歯車、クランクシャフト、鍛造用金型、圧延ロール、シリンダー、ピストンロッド、延伸ローラ等を含めたあらゆる金属成形品が挙げられ、その性能を大幅に向上できる。

ところで本発明ではメッキ成分として少なくとも①N1及び/若しくはCoと②P及び/若しくはBとの合金を使用するところに大きな特徴があり、他成分の添加の有無或は合金の成分組成は格別限定されないが、高周波加熱による熱処理効果を顕著に発揮させるためには、合金メッキのペースとなるN1及び/若しくはCo含有率が全体の96~80重量%を占め、P及び/若しくはBが全体の4~20重量%を占める如く成分調整する

ことが望まれる。しかしPやBの含有率が少なすぎると、熱処理による物性向上効果が十分に発揮されなくなる傾向があり、一方これらが多すぎると合金メッキ層が脆弱になり衝撃強度が低下するからである。

合金メッキ層の厚さは、金属成形品に要求される表面硬度及び経済性に応じて適宜に定めればよいが、合金メッキ層の性能を有効に発揮させるためには、少なくとも5 μ 以上好ましくは80 μ 以上にすることが望まれる。一方厚さの上限は特に存在しないが、5000 μ を越えてそれ以上厚肉にしても実質的な性能向上はみられず経済的負担が増大するだけであるから、5000 μ 程度を一応上限と考えるべきであり、最も一般的なのは1000 μ 以下である。

合金メッキ層を形成する方法としては、公知の乾式メッキ法及び湿式メッキ法の何れを採用してもよいが、均一な皮膜を形成し得る点で湿式メッキ法の方が適している。湿式メッキ法のうち無電解メッキ法を採用する場合の代表的な方法は、(1)

N1やCoの供給源となる塩化ニッケル、塩化コバルト、硫酸ニッケル、硫酸コバルト等の塩を10~50g/l、(2)錯化剤としてクエン酸ナトリウム、ロツセル塩、EDTA等を5~60g/l、(3)PやBの供給源であり且つ還元剤として作用する次亜リン酸ナトリウム、ホウ素化水素ナトリウム、ジエチルボラザン等を2~30g/l夫々含有する水溶液を用い、浴温50~100℃、pH4~12の範囲で行なわれる。殊に浴温95~100℃、pH7~10の範囲で行なえば、メッキ析出速度が早い(5~10 μ /h)ので好ましい。

また電解メッキ法を採用する場合の代表的な方法は、硫酸ニッケル又はコバルト200~400g/l、塩化ニッケル又はコバルト20~100g/l、ホウ酸10~50g/l、リン酸40~100g/l、ジエチルボラザン2~10g/l等の中から適宜に選択して混合電解液を作り、金属成形品を陰極、N1板又はCo板を陽極として電解する方法である。このときの好ましい電解条件は浴温40~70℃、pH0.5~5、陰極電流

密度0.5~2.0A/dm²であり、電解浴中にリン酸やジエチルボラザン等を配合することによつて、PやBの金属成形品への析出が可能となる。またメッキ層へのPやBの析出量(即ち合金メッキ層中のPやBの含有率)は、主として電解浴中のPやBの塩濃度によつて決まり、ほぼ比例関係にある。

概略以上のようにして合金メッキを行なつた後、本発明では合金メッキ層を高周波誘導加熱に付すが、このとき最も注意すべき点は温度及び熱処理深さである。温度に関しては、第1表に示した通り400~600℃殊に500℃前後が最適で、表面硬度を熱処理前の150%~200%に高めることができる。しかし400℃未満の温度では熱処理効果が殆んど発揮されず、また第1表には示さなかつたが700℃以上の高温で熱処理すると合金成分が一部再結晶化し、表面硬度が低下傾向を示すので推奨されない。尚熱処理温度のコントロールは高周波発振装置の出力と電極コイルの大きさ及び被加熱体とコイルの距離等によつて行

第 3 表

| 周 波 数 (KHz) | 熱処理深さ (μ) |
|-------------|-----------|
| 10 | 8000~5000 |
| 50 | 2000~8000 |
| 100 | 1000~2000 |
| 200 | 500~1000 |
| 500 | 200~500 |
| 1000 | 50~200 |

なえばよく、望ましくは熱電対温度計や示温塗料等で温度を測定しつつ加熱するのがよい。

また熱処理深さに関しては比透磁率、合金メッキ層の固有抵抗及び周波数が影響する。即ち固有抵抗が高いほど熱処理深さは大となり、比透磁率及び周波数が高いほど熱処理深さは小となる。しかしメッキ皮膜の場合固有抵抗及び比透磁率は正確に求め難く、これらでは熱処理深さを精度よく把握しにくいので、周波数によつて熱処理深さを調整するのが最も簡単でしかも正確である。

即ち第8表は、本発明における合金メッキ皮膜を加熱する場合の、高周波発振機の周波数と熱処理深さを実験的に測定した結果で、合金メッキ層の成分組成（即ちその固有抵抗及び比透磁率）によつて若干変動するが、概して第3表の關係に基づいて熱処理深さを自在に調整することができる。

（以下余白）

従つて合金メッキ層の厚さに応じた周波数を適宜に選択して実施すればよいが、好ましくはやや深めに熱処理を施した方が好都合である。この理由は、基体金属と合金メッキ層の界面を加熱処理すれば、界面に相互拡散層が形成されて密着性が高められるからである。しかも殊に炭素鋼を基体金属とする場合は、界面下の基体金属の表皮部分が焼入れされ、その結果たとえば基体金属硬度が800~400 mHv、基体金属表皮部（焼入れ組織部分）が700~900 mHv、合金メッキ層が1000~1800 mHvとなり、接触界面部分でおだやかな硬度勾配が得られることになつて

一段と安定な成形品が得られる利点がある。

このように熱処理法として高周波誘導加熱を採用すると、合金メッキ層のみ或はこれと基体金属の界面部近傍のみを集中的に加熱することができ、基体金属内部に対する熱影響を殆んど皆無にすることが可能となる。但し基体金属の熱伝導率が高い場合は、伝導熱によつて基体内部が熱影響をうけることもあるが、これは加熱不要部分を水冷法等で冷却することによつて容易に対処できる。

本発明は概略以上のように構成されており、その効果を要約すれば下記の如くである。

① Ni及び/若しくは CoとP及び/若しくは Bとの合金を基体金属表面にメッキし、これを高周波誘導加熱することによつて、表面硬度及び耐食性の卓越した金属成形品を得ることができる。殊に表面硬度においては従来例の1.5~2倍程度に向上できる。

② 高周波誘導加熱法を採用することにより、合金メッキ層を集中的に熱処理できるから、基体金属の熱劣化がほとんど起こらない。またメッキ層

と基体金属との界面を集中加熱することもでき、それによつて両者の密着性が高められ、或は層間に硬度勾配を付与できるから極めて安定な成形品を得ることができる。

次に本発明の実施例を示す。

実施例 1

S45Cを基体金属とする自動車用エンジンバルブ熱間鍛造用金型を基材とし、この表面に付着した油をトリクロルエチレンで除去した後、更に苛性ソーダ200g/l水溶液中で浴温50℃、電流密度10A/dm²にて5分間電解脱脂した。水洗後、20%塩酸水溶液にて10分間浸漬して酸洗した。更に水洗後、硫酸ニッケル85g/l、クエン酸ナトリウム20g/l、次亜リン酸ナトリウム15g/lからなる無電解Ni-P合金メッキ浴を用い、浴温98℃、pH7.0にてメッキし、Ni-P合金（Ni:98%、P:2%）からなる170μのメッキ層を形成した。

次いで水洗し乾燥した後、熱処理の必要な金型表面に対して高周波電磁コイルを極間10mmに保

持し、150 KW、500 KHzの高周波発振器を用いて1分間加熱（温度550℃：サーモカップルにて測定）した。その結果熱処理部の表面硬度は1100 mHvを示し、また基体表皮部（メッキ層との界面近傍）から300μの深さまでは硬度850 mHvに焼入硬化していた。

この金型は、基体内部の物性が劣化していないためクラック等の脆化現象がなく、しかも表面硬度及び耐食性も卓越している。即ちこの金型を用いてバルブの熱間鍛造を行なつたところ、20000回繰り返し使用してもまったく欠陥を生じなかつた。

ちなみに同一基材からなる未処理の金型を用いて同様の熱間鍛造を行なつたところ、550回の使用で金型にクラックが発生するほかエッジ部のダレが著しくなり、1100回で寿命に達した。また同一基材からなる金型の表皮から2mmの深さまで高周波焼入れを施して同様の試験を行なつたところ、2600回の鍛造で金型全体に深いクラックが発生し、エッジ部のダレも著しく進行し

て8500回で寿命に達した。

このように本発明の表面処理を施した金型では、その寿命を従来例の10～40倍以上に延長することができ、且つ高精度の鍛造成形品を得ることができる。

実施例2

1%のベリリウムを含む銅-ベリリウム合金からなるABS樹脂成形用金型の表面に対して、実施例1と同様の脱脂処理を施とし、次いで塩化コバルト300g/l、リン酸50g/l、ジエチルボラザン5g/l、ほう酸80g/lからなる電解メッキ浴にて、浴温60℃、pH2.5、電流密度5A/dm²で25時間メッキし、Co-P-B合金（Co：91%、P：5%、B：4%）からなる1250μのメッキ層を得た。

水洗、乾燥後、熱処理の必要な金型表面に対して高周波電磁コイルを極間20mmに保持し、150 KW、100 KHzの高周波発振器を用いて5分間加熱（温度500℃：サーモカップルにて測定）した後冷却した。その結果熱処理部の表面硬度は

1120 mHvに上昇していることが確認された。

この金型をABS樹脂の成形に使用したところ、成形時に発生する腐食性ガスに対して極めて優れた耐食性を示し、基体金型を未処理で使用した場合に比べて寿命を約70倍に延長できることが確認された。

出願人 株式会社神戸製鋼所

同 株式会社サトーセン

代理人 井埜士 植木 久 一